

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-028784

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
 A61L 2/16  
 B01D 53/86  
 B01J 35/02  
 B05D 3/02  
 B05D 5/00  
 B05D 7/00  
 B05D 7/24  
 C04B 41/86  
 E04C 2/04  
 E04F 13/08

(21)Application number : 10-159670

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1998

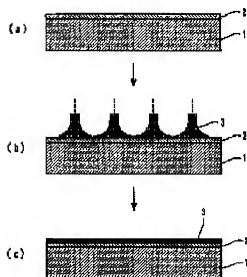
(72)Inventor : WATABE TOSHIYA  
 KITAMURA ATSUSHI  
 KOJIMA EIICHI  
 SAEKI YOSHIMITSU

## (54) CERAMICS HAVING BACTERIOCIDAL ACTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide ceramics which develop antifungus effect in addition to deodorizing effect by photocatalytic action.

**SOLUTION:** For ceramics which have the bacteriocidal action, a glaze layer 2 being a material difficult to be decomposed with photocatalytic function by a photocatalytic particle is applied to a base surface of the ceramics 1 as given in (a), then an anatase type TiO<sub>2</sub> particle 3 as the photocatalytic particle and Cu, Ag, etc., as an antifungus agent are sprayed in a sol state onto a surface of the glaze layer 2 with a spray or the like as given in (b), and then after melting the glaze layer 2 by heating as given in (c), it is solidified by cooling.



特開平11-28784

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00
A 6 1 L	2/16	A 6 1 L	2/16
B 0 1 D	33/86	B 0 1 J	35/02
B 0 1 J	35/02	B 0 5 D	3/02
B 0 5 D	3/02		5/00

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-159670  
 (52) 分割の表示 特願平9-107605の分割  
 (22) 出願日 平成4年(1992) 3月13日

(71) 出願人 000010087  
 東陶機器株式会社  
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
 (72) 発明者 渡部 俊也  
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内  
 (72) 発明者 北村 厚  
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 小山 有 (外1名)

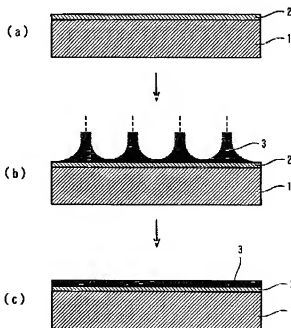
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 殺菌作用を有する陶磁器

## (57) 【要約】

【課題】 光触媒作用による脱臭効果の他に抗菌効果も発揮する陶磁器を提供する。

【解決手段】 図1(a)に示すように、陶磁器1の素地表面に光触媒粒子による光触媒機能によって分解されにくい材料である釉薬層2を塗布し、次いで図1(b)に示すように釉薬層2の表面にスプレー等を用いて光触媒粒子としてのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子3と抗菌剤としてのCuやAg等をゾル状にして吹き付け、次いで図1(c)に示すように釉薬層2を加熱溶融せしめた後、冷却して固化せしめる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 素地表面に釉薬層が形成された陶磁器において、前記釉薬層中には酸化チタンの他に殺菌作用を有する金属として銅または銀が含有せしめられていることを特徴とする殺菌作用を有する陶磁器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は陶磁器のうち特に殺菌作用を有するものに関する。

## 【0002】

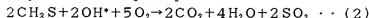
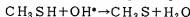
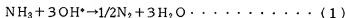
【従来の技術】紫外線の照射を受けて脱臭反応を進行させる光触媒としてアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ が知られている。そして、光触媒粒子をバインダに混練した原料を居住空間の壁面を構成する部材の表面に塗布した後に焼成することで、居住空間の壁面に脱臭機能を果たせるようにした提案を本出願人は先に行なっている。その構造は図10に示すように、壁材100の表面にバインダ層101を形成し、このバインダ層101に光触媒粒子102を保持している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した壁面においては、紫外線の照射による光触媒作用で、有機物の分解（汚れの除去）や脱臭機能を発揮する。しかしながら、光触媒自体積極的な抗菌効果を発揮するものではないので、衛生陶器等に適用する場合には十分とは言えない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく本発明は、素地表面に釉薬層が形成された陶磁器において、前記釉薬層中には酸化チタンの他に殺菌作用を有する金属として銅または銀を含有せしめた。このような構成とすることで、光触媒作用による脱臭効果の他に抗菌効果も発揮する。



【0011】図3乃至図6は別実施例を示す図であり、図3に示す実施例においては、釉薬層2の表面に印刷によってインク層4を形成し、このインク層4の表面に $\text{TiO}_2$ 粒子3及びCuやAg等をその一部が露出するように吹き付け、その後は前記と同様に加熱し冷却する。

【0012】図4に示す実施例は、インク層4の表面に部分的に $\text{TiO}_2$ 粒子3及びCuやAg等を付着せしめて絵柄とし、装飾効果を高めるようにしたものであり、 $\text{TiO}_2$ 粒子3及びCuやAg等を釉薬層2の表面に形成してもよい。

【0013】図5(a)、(b)に示す実施例は、陶磁器素地1に滑り止め等の目的で形成した凹部に釉薬層2を介して $\text{TiO}_2$ 粒子3及びCuやAg等を保持したものである。このように凹部を形成した場合には凹部に汚れが入り込み汚れが落ちにくい、 $\text{TiO}_2$ 粒子3を保持する

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。ここで、図1は本発明に係る光触媒機能を陶磁器の製造方法を工程順にした図、図2は同方法にて得られた陶磁器（タイル）の拡大断面図である。

【0006】本発明方法においては先ず図1(a)に示すように、陶磁器1の素地表面に光触媒粒子による光触媒機能によって分解されにくい材料である釉薬層2を塗布し、次いで図1(b)に示すように釉薬層2の表面にスプレー等を用いて光触媒粒子としてのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 粒子3と抗菌剤としてのCuやAg等をゾル状にして吹き付け、次いで図1(c)に示すように釉薬層2を加熱溶融せしめた後、冷却して固化せしめる。

【0007】CuやAg等の添加方法としては、 $\text{NH}_3$ 溶液でpH11程度に調整した $\text{TiO}_2$ ゾルに例えば $\text{CuSO}_4$ を添加する。

【0008】 $\text{TiO}_2$ ゾルは釉薬層2の表面に吹き付けるにあたり、完全に埋没させないようにする。その結果、図2に示すように $\text{TiO}_2$ 粒子3はその一部が釉薬層2内に入り込み、他の部分が露出した状態で釉薬層2に保持される。

【0009】 $\text{TiO}_2$ 粒子3の一部が露出することで、図示しない壁面等に固定したランプからの紫外線を $\text{TiO}_2$ 粒子3の露出した部分に直接照射することができる。そして紫外線が $\text{TiO}_2$ 粒子3に照射されると、吸着水と光触媒の正孔とが反応して水酸基ラジカル( $\text{OH}^*$ )を生成し、この水酸基ラジカルとアンモニアとが下式(1)のように反応し、また水酸基ラジカルとメチルメルカプタンとが下式(2)のように反応して脱臭すると考えられる。

## 【0010】

ここで、凹部内の汚れが分解されるので汚れを簡単に除去できる。またCuやAg等を保持することで、積極的に抗菌効果を発揮することが出来る。

【0014】図6に示す実施例は、釉薬層2と $\text{TiO}_2$ 粒子3及びCuやAg等との間に蒸着アルミニウム粉末やマグネシア等からなる紫外線反射層8を介在させたものであり、このような構成とすることで、一旦 $\text{TiO}_2$ 粒子3の層を透過した紫外線を再び $\text{TiO}_2$ 粒子3に照射することができ、触媒作用が向上する。

【0015】図7は $\text{CH}_3\text{SH}$ 濃度と経過時間との関係を示すグラフ(焼成)温度毎に試験した結果を示すグラフであり、グラフ中 $\text{c}1/10$ は濃度が $1/10$ になるまでの時間を示し、点線は紫外線を照射しない場合を示す。またアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 粒子は平均粒径 $100\text{Å}$ のものをを用いた。

【0016】また、図8は熱処理温度と30分後の臭気除去率との関係を実験した結果を示すグラフであり、図9は平均粒径500Åのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ を用いた場合の $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 濃度と経過時間との関係（熱処理温度：700℃）を示すグラフである。

【0017】これら図7、図8及び図9から以下のことが言える。第1に紫外線の存在下においてアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ は触媒作用を発揮する。第2に触媒作用は700℃付近で最大値を示し、30分後の臭気除去率を50%以上とするには300℃以上で900℃未満とする必要がある。これは熱処理温度が300℃未満では活性が生じにくく900℃を超えると $\text{TiO}_2$ の構造がアナターゼからルチルに変化するからと考えられる。第3に触媒作用は、粒径のある程度小さなアナターゼがよいことが分る。

【0018】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明によれば、陶磁器素地表面に形成された釉薬層中に、酸化チタンの他に殺菌作用を有する金属として銅または銀を含有せしめたので、光触媒作用による脱臭効果の他に抗菌効果も発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光触媒機能を有する陶磁器の製造方法を工程順に示した図。

【図2】同方法にて得られた陶磁器の拡大断面図。

【図3】別実施例を示す陶磁器の断面図。

【図4】別実施例を示す陶磁器の断面図。

【図5】別実施例を示す陶磁器の断面図。

【図6】別実施例を示す陶磁器の断面図。

【図7】平均粒径100Åのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ を用いた場合の経過時間と $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 濃度との関係を示すグラフ。

【図8】熱処理温度と30分後の臭気除去率との関係を示すグラフ。

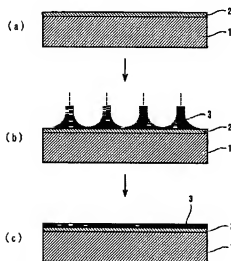
【図9】平均粒径500Åのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ を用いた場合の経過時間と $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 濃度との関係を示すグラフ。

【図10】従来の製造方法によって得られた光触媒機能を有する陶磁器の断面図。

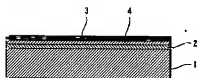
【符号の説明】

1…陶磁器素地、2…釉薬層、3… $\text{TiO}_2$ 粒子、4…インク層、6…水溶性バインダ、7…バインダ層、8…紫外線反射層、100…壁材、101…バインダ層、102…光触媒粒子。

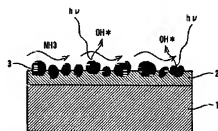
【図1】



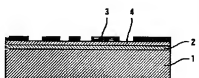
【図3】



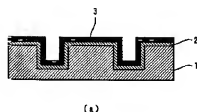
【図2】



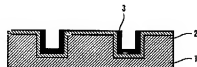
【図4】



【図5】

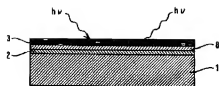


(a)

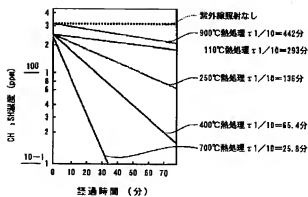


(b)

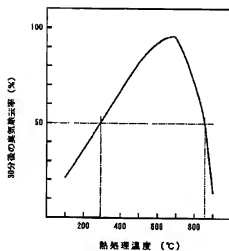
【図6】



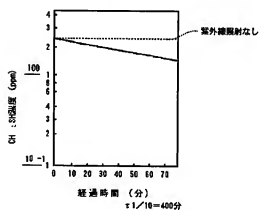
【図7】



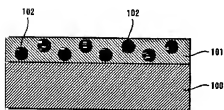
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B05D 5/00

7/00

7/24

C04B 41/86

E04C 2/04

E04F 13/08

識別記号

303

FI

B05D 7/00

7/24

C04B 41/86

E04C 2/04

E04F 13/08

B01D 53/36

C

303B

A

C

A

H

(72)発明者 小島 栄一

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 佐伯 義光

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内